

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 388 781
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90104865.2

(51) Int. Cl.⁵ C08G 18/08, C08G 18/10,
C08G 18/48, C09D 175/04

(22) Anmeldetag: 15.03.90

(23) Priorität: 23.03.89 DE 3909597

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.90 Patentblatt 90/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Relff, Helmut, Dr.
Paul-Klee-Strasse 681
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Dieterich, Dieter, Prof. Dr.
H.T.- von-Böttinger-Strasse 16
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Stepanek, René, Dr.
Dorfstrasse 47
CH-8422 Pfungen(CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern und ihre Verwendung als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern, bei welchem Isocyanat-Semiprepolymere mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 20 Gew.-%, aus

a) einer Polyisocyanatkomponente mit

b) einer hydrophoben Polyalkoholkomponente und

c) einer hydrophilen Polyetherkomponente unter anschließender Isolierung des sich spontan bildenden Pulvers in Wasser dispergiert werden und die Verwendung der Pulver als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

EP 0 388 781 A2

Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern und ihre Verwendung als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern durch Vermischen von bestimmten, Isocyanatgruppen aufweisenden Semiprepolymere mit Wasser und die Verwendung der Pulver als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

- Unvernetzte Polyurethanpulver (PUR-Pulver) sind bekannt. Sie können beispielsweise durch Mahlen von Elastomergrenulaten hergestellt werden. Nachteilig ist, daß das Mahlgut mit festem Kohlendioxid oder flüssigem Stickstoff gekühlt werden muß, und die Pulver unbefriedigende Oberflächenqualität aufweisen (vgl. Kunststoffe 74, 195 (1984)). Es ist weiterhin bekannt, wäßrige Polyurethandispersionen durch Sprühtrocknen in PUR-Pulver zu überführen. Auch in diesem Fall ergeben sich durch Wärmeinfluß Verklebungen und somit Pulver von minderer Fließfähigkeit und Qualität (vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 4. Aufl., Band E20, S. 1697 (1987)).

- Die Herstellung von unvernetzten PUR-Pulvern in organischer Lösung unter Verwendung von speziellen Emulgatoren wird beispielsweise in DE-OS 2 330 601 oder US-PS 4 032 516 offenbart. Die DE-OS 2 906 113 empfiehlt zur Herstellung von unvernetzten PUR-Pulvern das "Emulgator/Scherkraft-Verfahren", während gemäß DE-PS 2 226 526 die Herstellung von unvernetzten PUR-Pulvern nach dem Acetonverfahren möglich ist.

- Vernetzte PUR-Pulver sind bislang noch wenig bekannt geworden. In der DE-PS 1 282 962 wird vorgeschlagen, acetonische Lösungen von schwach kationisch modifizierten NCO-Prepolymeren mit einem Gemisch aus Diaminen und Triaminen zu vernetzen. Die zum Einsatz gelangenden NCO-Prepolymeren weisen hierbei einen NCO-Gehalt von lediglich 1 bis 5 Gew.-% auf, so daß als Verfahrensprodukte nur schwach vernetzte Polyurethan-Polyharnstoffe resultieren, die Erweichungs- bzw. Schmelzbereiche von ca. 90 bis 180 °C aufweisen.

- Wie jetzt überraschend gefunden wurde, gelingt es, wertvolle, vernetzte Polyurethan-Polyharnstoff-Pulver durch Vermischen von ausgewählten Isocyanat-Semiprepolymeren, die punktuell nichtionisch-hydrophil modifiziert sind, mit Wasser zu erhalten. Die dabei resultierenden Polyurethan-Polyharnstoff-Pulver stellen wertvolle Füllstoffe für beliebige Beschichtungsmittel, insbesondere für Zweikomponenten-Polyurethanlacke, dar und ermöglichen die Herstellung von Beschichtungen mit besonders hochwertigen Oberflächeneigenschaften.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei Raumtemperatur flüssige und/oder in einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten, wasserlöslichen Lösungsmittel gelöste Isocyanat-Semiprepolymere mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 20 Gew.-%, die durch Umsetzung von

- a) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat, mit
 - b) einer hydrophoben Polyalkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem Polyetherpolyol des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 10.000, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), an mehrwertigen Alkoholen eines unter 400 liegenden Molekulargewichts, wobei die Komponente b) weniger als 25 Gewichtsprozent an Ethylenoxideinheiten $-CH_2-CH_2-O-$ aufweist, und
 - c) einer hydrophilen Polyalkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der mindestens eine Struktureinheit der Formel
- $$\begin{array}{c} R \\ | \\ -(CH_2-\dot{C}-H-O-)_n \end{array}$$
- mit $n = 15$ bis 80 aufweist, wobei diese Struktureinheiten mindestens 70 % des Gewichts der Komponente c) ausmachen,
- d) hergestellt worden sind, wobei R jeweils für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, mit der Maßgabe, daß mindestens 80 %, vorzugsweise 100 %, der Reste R für Wasserstoff stehen, und wobei Art und Mengenverhältnisse der Komponente b) und c) so gewählt werden, daß die mittlere Hydroxyfunktionalität der Komponenten b) und c) bei 2,3 bis 4,0 liegt und die NCO-Semiprepolymere einen Gehalt an, von der Komponente c) herrührenden, Struktureinheiten der Formel
- $$\begin{array}{c} R \\ | \\ -(CH_2-\dot{C}-H-O-)_n \end{array}$$
- mit $n = 15$ bis 80 von 0,5 bis 12 Gew.-% aufweisen, in Wasser dispergiert und das sich spontan bildende Pulver nach abgeklungener Reaktion aus dem

wässrigen Medium auf an sich bekannte Weise isoliert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Polyurethan-Polyharnstoff-Pulver als organisch füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

- Die Polyisocyanatkomponente a) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemi, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

$n = 2 \text{ bis } 4$, vorzugsweise 2,

und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,

- einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen,

oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten.

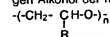
- Typische Beispiele sind 1,6-Diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4'- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. die Gemische dieser Isomeren mit ihren höheren Homologen, wie sie bei der an sich bekannten Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten anfallen. Ebenfalls geeignet sind Urethan-, Biuret-, Uretidion-, Carbodiimid-, Uretonimin- oder Isocyanurat-modifizierte Polyisocyanate auf Basis der beispielhaft genannten einfachen Polyisocyanate. Die Polyisocyanatkomponente a) weist im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 20 bis 50 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt besteht die Polyisocyanatkomponente a) aus 2,4-Diisocyanatotoluol, dessen Gemischen mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol, 1,6-Diisocyanatohexan, IPDI, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemischen mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder aus Gemischen dieser Isomeren mit ihren höheren Homologen, wie sie bei der Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten anfallen.

- Die hydrophobe Polyalkoholkomponente b) besteht aus mindestens einem Polyetherpolyol des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 10 000, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), an mehrwertigen Alkoholen eines unter 400 liegenden Molekulargewichts, wobei die Komponente b) weniger als 25 Gewichtsprozent an Ethylenoxideinheiten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ aufweist.

- Die in der Komponente b) vorliegenden Polyetherpolyole werden auf an sich bekannte Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle erhalten, wobei als Startermoleküle beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, oder Sucrose bzw. Gemische derartiger Startermoleküle in Betracht kommen, wobei jedoch Art und Mengenverhältnisse der Startermoleküle vorzugsweise so gewählt werden, daß Polyetherpolyole einer mittleren Hydroxyfunktionalität von 2,3 bis 4,0 resultieren. Bei der Herstellung der in der Komponente b) vorliegenden Polyetherpolyole wird als Alkylenol vorzugsweise Propylenoxid verwendet, gegebenenfalls zusammen mit Ethylenoxid, dessen Menge jedoch entsprechend den oben gemachten Ausführungen beschränkt sein muß.

- Bei den gegebenenfalls neben den Polyetherpolyolen in der Komponente b) vorliegenden mehrwertigen Alkoholen eines unter 400 liegenden Molekulargewichts handelt es sich beispielsweise um die bereits genannten, als Startermoleküle geeigneten Polyole oder um niedermolekulare Polyetherpolyole wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte der höherwertigen Alkohole.

- Bei der hydrophilen Polyetherkomponente c) handelt es sich um mindestens einen ein- oder mehrwertigen Alkohol der mindestens eine Struktureinheit der Formel



- mit $n = 15 \text{ bis } 80$ aufweist, wobei R Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet mit der Maßgabe, daß mindestens 80 %, vorzugsweise 100 %, der Reste R für Wasserstoff stehen. Die genannten Struktureinheiten machen mindestens 70 % des Gewichts der Komponente c) aus.

- Als Komponente c) bzw. als Teil der Komponente c) geeignet sind beispielsweise Polyethylenglykol des Molekulargewichtsbereichs 1000 bis 12 000, vorzugsweise 4000 bis 9000, oder auch Alkoxylierungsprodukte der vorstehend genannten höherfunktionellen Startermoleküle des Molekulargewichtsbereichs 1000

mit 12 000, vorzugsweise 4000 bis 8000, wobei die bei der Alkoxylierung eingesetzten Alkylnoxid, den genannten Ausführungen bezüglich der Konstitution der in der Komponente c) vorliegenden Polyth r entsprechend, vor allem aus Ethylenoxid und zum Rest aus Propylenoxid best hen. Als Komponente c) bzw. als Teil der Komponente c) ebenfalls geeignet sind einwertige Polyetheralkohole, die den soeben gemachten Ausführungen entsprechend unter Alkoxylierung von einwertigen Startermolekülen wie beispielsweise einem C₁-C₄-Alkanol hergestellt worden sind. Als Komponente c) bzw. als Teil der Komponente c) ferner geeignet sind beispielsweise seitenständig Polyether ketten der genannten Art aufweisende Diöle wie sie gemäß US-PS 3 905 829 oder US-PS 4 190 566 als hydrophile Aufbaukomponenten empfohlen werden.

- Bei der Herstellung der NCO-Semiprepolymere werden Art und Mengenverhältnisse der Komponenten b) und c) so gewählt, daß die mittlere Hydroxylfunktionalität bei 2,3 bis 4,0 liegt und die NCO-Semiprepolymere einen Gehalt an, von der Komponente c) herrührenden, Struktureinheiten der Formel



mit $n = 15$ bis 80 von 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 8,0 Gew.-% aufweisen.

- Bei der Herstellung der NCO-Semiprepolymere werden die genannten Ausgangsmaterialien im allgemeinen unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 5:1 bis 25:1, vorzugsweise 5:1 bis 15:1 bei Temperaturen von 20 bis 150° C, vorzugsweise 60 bis 120° C miteinander zur Reaktion gebracht.

- Bei der Herstellung der NCO-Semiprepolymere können die Ausgangskomponenten a), b) und c) in beliebiger Reihenfolge miteinander umgesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung der Polysisocyanatkomponente a) mit einem Gemisch der Komponenten b) und c). Denkbar ist jedoch auch beispielsweise eine Arbeitsweise gemäß welcher man zunächst aus der Polysisocyanatkomponente a) bzw. einem Teil der Polysisocyanatkomponente a), vorzugsweise einem Diisocyanat der beispielhaft genannten Art, und einem einwertigen hydrophilen Polyetheralkohol der unter c) beispielhaft genannten Art entsprechend der Arbeitsweise der US-PS 3 920 598 ein "hydrophiles Diisocyanat", d.h. ein Diisocyanat mit seitenständiger hydrophiler Polyetherkette herstellt und dieses anschließend mit den übrigen Komponenten, insbesondere der Komponente b) zur Reaktion bringt.

- Die Herstellung der NCO-Semiprepolymere kann in Gegenwart der aus der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren wie beispielsweise Dibutylzinn-dilaurat, Zinn-dioctoat, Dibutylzinn-dichlorid, Triethylamin, Triethylendiamin oder Gemischen derartiger Katalysatoren erfolgen. Die Umsetzung kann in Substanz oder auch in Gegenwart eines hydrophilen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, wie beispielsweise Aceton oder N-Methylpyrrolidon erfolgen.

Im allgemeinen weisen die NCO-Semiprepolymere bzw. ihre Lösungen in den genannten Lösungsmitteln bei 23° C eine Viskosität innerhalb des Bereichs von 500 bis 10 000 mPa.s auf.

- Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht nun in der Dispergierung der NCO-Semiprepolymere bzw. ihrer Lösungen in Wasser. Vorzugsweise erfolgt dieser Schritt innerhalb des Temperaturbereichs von 10 bis 80° C unter Verwendung von Mischaggregaten, die zur Entwicklung hoher Scherkräfte geeignet sind. Derartige Rührwerke sind beispielsweise das Ultraturax-Gerät der Firma IKA, Typ T 45 N, Staufen, Deutschland.

- Im Labor kann man auch kurzzeitig mit obigem Ultra-Turax-Rührer (experimenteller Teil) vermischen und dann mit normalen Laborrührwerken von beispielsweise 50 bis 800 UPM nachrühren. Man kann aber auch erfindungsgemäß die Viskositäten besonders niedrig (<500 mPa.s) und die Hydrophilierungskomponenten an der oberen Grenze (beispielsweise 4 bis 12 Gew.-% an Ethylenoxidblocken) einstellen und auf Hochleistungsrührwerke gänzlich verzichten.

- Bei der Dispergierung entstehen aufgrund der zwischen den freien Isocyanatgruppen und dem Wasser ablaufenden Umsetzungen vernetzte Polyurethanharstoffe in in Wasser instabil dispergierter Form. Aus diesen instabilen Dispersionen scheiden sich alsbald die erfindungsgemäßen Polyurethan-Polyharstoff-Pulver ab. Sie können auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Zentrifugieren oder Filtern isoliert werden.

- Der Teilchendurchmesser der so erhaltenen Pulver läßt sich durch Variation der chemischen Zusammensetzung der NCO-Semiprepolymere (insbesondere dem Grad der Hydrophilierung) und/oder durch die Verfahrensbedingungen beim Vermischen der NCO-Semiprepolymere mit Wasser innerhalb breiter Bereiche von 5 bis 500 µm einstellen.

- Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pulver stellen wertvolle Füllstoffe für Lacke, insbesondere für Zweikomponenten-Polyurethanlacke dar. Ihre Mitverwendung in derartigen Beschichtungsmitteln führt zu Lackoberflächen, die sich durch hohen Mattierungsgrad, sowie "warmen" leder- bzw. textiltartigen Griff auszeichnen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben, soweit nichts anderslautendes

angemerkt, auf Gewichtsproz. nte.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden folgende Polyetheralkohole verwendet:

Polyether 1 (Komponente b)

Polyetherpolyol der mittleren Hydroxylfunktionalität 2,8, der Viskosität 630 mPa.s (25 °C) und des Molekulargewichts 3700, hergestellt durch Propoxylierung eines Gemischs aus Trimethylolpropan und Propylenglykol.

Polyether 2 (nicht erfindungsgemäß, zum Vergleich)

Einwertiger Polyetheralkohol des Molekulargewichts 1080, hergestellt durch Alkoxylierung von n-Dodecanol unter Verwendung eines Gemischs aus Propylenoxid und Ethylenoxid im Molverhältnis 1:1,3.

Polyether 3 (nicht erfindungsgemäß, zum Vergleich)

Einwertiger Polyetheralkohol des Molekulargewichts 7000, hergestellt durch Alkoxylierung von Diethylenglykolmonobutylether unter Verwendung eines Gemischs aus Propylenoxid und Ethylenoxid im Molverhältnis 1:1,1.

Polyether 4 (Vergleich)

Polyetherdiol des Molekulargewichts 2000, hergestellt durch Alkoxylierung von Propylenglykol unter Verwendung eines Gemischs aus Propylenoxid und Ethylenoxid im Molverhältnis 1:1,1.

Polyether 5 (Vergleich)

Polyethertriol des Molekulargewichts 4700, hergestellt durch Alkoxylierung von Glycerin unter Verwendung eines Gemischs aus Propylenoxid und Ethylenoxid im Molverhältnis 1:1,1.

Polyether 6 (Komponente c)

Einwertiger Polyetheralkohol des Molekulargewichts 2150, hergestellt durch Ethoxylierung von n-Butanol und anschließende Propoxylierung des Ethoxylierungsprodukts (Gewichtsverhältnis Ethylenoxid:Propylenoxid = 79:21).

Polyether 7 (Komponente c)

Polyethylenglykol des Molekulargewichts 6000.

Polyether 8 (Komponente c)

Polyethylenglykol des Molekulargewichts 9000.

Polyether 9 (Komponente b)

Polyethertriol des Mol kularg wichts 3000, h rgestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan.

Poly ther 10 (Komponent b)

5

Polyethertriol des Molekulargewichts 6000, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts (Gewichtsverhältnis PO:EO = 87:13).

10 Polyether 11 (Komponente b)

Polyethertriol des Molekulargewichts 4800, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsprodukts (PO:EO-Gewichtsverhältnis = 83:17).

15

Beispiele 1 bis 25

(Allgemeine Arbeitsvorschrift)

20

Die im Vakuum entwässerten Polyether werden unter Stickstoff bei 50° C mit dem Polyisocyanat versetzt und 1 h bei 80° C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf 23° C werden die Viskositäten und die Gehalte an aktivem Isocyanat bestimmt.

25

Jeweils 100 g der so erhaltenen NCO-Semiprepolymere werden unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Gerät (Firma IKA, Typ T 45 N, Staufen (Breisgau)/Deutschland) bei Raumtemperatur in 400 ml Wasser dispergiert (Rührleistung 10 000 UPM). Nach ca. 8 minütigem Rühren wird die Mischung während eines Zeitraums von 5 h bei ca. 45° C nachgerührt (Rührleistung 250 UPM). Nach Abkühlen wird das vorliegende Pulver abgesaugt, getrocknet und gesiebt.

30

Die Beispiele 1, 2, 5, 6, 7 und 8 stellen Vergleichsbeispiele dar. Im Fall der Beispiele 1 und 2 wurde Dimethylolpropionsäure bei der Herstellung der NCO-Semiprepolymere mitverwendet und dem Wasser eine zur Neutralisation der Carboxylgruppen ausreichende Menge an Natriumhydroxid zugesetzt. Diese Beispiele zeigen, daß eine ionische Modifizierung der NCO-Semiprepolymere zur Herstellung eines Pulvers nicht ausreicht.

35

Beispiel 3 erfolgte ohne jegliche hydrophile Modifizierungen und führt ebenfalls nicht zum Erfolg. In den Beispielen 5, 6, 7 und 8 wurden die Polyether 2 bis 5 verwendet, die zwar einen beträchtlichen Gehalt an Ethylenoxid aufweisen, jedoch in Form von Mischblöcken, die der Definition der Komponente c) nicht entsprechen.

40

Die experimentellen Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt. Die Mengenangaben bezüglich der Rezepturen beziehen sich jeweils auf g.

Tabelle 1 zeigt den Vergleich der ionic modifizierten Produkte bzw. des überhaupt nicht hydrophil modifizierten Produkts mit einem analogen, erfindungsgemäßen Produkt.

Tabelle 2 zeigt vier Vergleichsbeispielen (Beispiele 5 bis 8) und drei erfindungsgemäßen Beispielen (Beispiele 9 bis 11).

45

Tabelle 3 beschreibt die erfindungsgemäßen Beispiele 12 bis 15.

Tabelle 4 beschreibt die erfindungsgemäßen Beispiele 16 bis 25.

Tabelle 5 zeigt den Gehalt einiger erfindungsgemäßer Produkte an Harnstoff-, Urethan- und Ethylenoxid-Einheiten.

50

55

Tabelle 1

Beispiele	1	2	3	4
Polyether 1	374	374	374	374
T 80*	195	195	195	195
Dimethylolpropionsäure	3	6	-	-
Polyether 6	-	-	-	6
Gew.-% Ethylenoxid	-	-	-	1
% COO ⁻	0,5	1,0	-	-
Viskosität (23 °C) mPa.s	1400	1800	800	800
% NCO ber.	14,1	13,7	14,3	13,7
% NCO gef.	14,0	13,3	14,1	13,3
% NCO n. 8 Tage/23 °C	13,7	13,2	13,8	13,2
Spontane Pulverbildung	nein	nein	nein	ja

* Gemisch aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Diisocyanatoluol

Tabelle 2

Beispiel	5	6	7	8	9	10	11
Polyether 1	374	374	374	374	374	374	374
Polyether 2	9,6	-	-	-	-	-	-
Polyether 3	-	10,6	-	-	-	-	-
Polyether 4	-	-	10,6	-	-	-	-
Polyether 5	-	-	-	6,6	-	-	-
Polyether 7	-	-	-	-	6	-	6
Polyether 8	-	-	-	-	-	6	-
T 80 (T 65)*	195	195	195	195	195	195	195
Gew.-% Ethylenoxid	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Viskosität mPa.s	1000	950	1000	1000	300**	300**	300**
% NCO berechnet	14,2	14,0	14,0	14,3	14,3	14,3	14,3
% NCO gefunden	14,0	13,7	13,9	14,0	14,2	14,3	14,1
Spontane Pulverbildung	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja

*) in den Beispielen 5-10 T 80, in Beispiel 11 T 65 (65 % 2,4- und 35 % 2,6-Isomeres)

**) bei 50 °C

Tabelle 3

Beispiel	12	13	14	15
Polyether 1	374	374	374	374
T 80	195	195	-	-
IPDI*	-	-	249	-
MDI fl.**	-	-	-	280
Polyether 7	3	-	8	-
Polyether 6	-	12	-	10
% NCO ber.	14,4	14,1	13,0	12,4
% NCO gef.	14,0	13,9	13,0	11,9
Viskosität, mPa.s	270/54 °C	900	2500	700
% Ethylenoxid	0,5	2,0	1,2	1,5
Spontan dispergierung	ja	ja	ja	ja

*) Isophorondiisocyanat

**) Diisocyanodiphenylmethan, Isomerenverhältnis 4,4' / 2,2' = 60:40

Tabelle 4

Beispiel	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Polyether 9	307	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyether 10	-	320	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyether 11	-	-	319	307	282	322	312	292	257	272
T 65	178	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T 100*	-	165	-	-	-	-	-	-	-	-
T 80	-	-	168	168	168	168	168	168	168	168
Polyether 6	15,5	15,5	12,5	25	50	-	-	-	75	-
Polyether 7	-	-	-	-	-	10	20	40	-	60
% Ethylenoxid	2,5	2,5	2,0	4,0	8,0	2,0	4,0	8,0	12,0	12,0
% NCO ber.	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,4	14,5	14,6	14,6	14,6
% NCO gef.	14,1	14,0	13,9	13,9	13,6	13,7	13,7	12,1	13,8	14,1
Viskosität mPa.s	700	1400	1000	1000	900	340**	400**	4300**	780**	220**
Mitt. Teil.-gr. µm	35	27	20	15	23	30	30	25	18	20***

*) 2,4-Diisocyanatotoluol

**) gemessen bei 45 °C

***) enthält Grobanteile

Tabelle 5

Beispiel	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
% Harnstoffgruppen	9,7	9,6	9,6	9,6	9,4	9,4	9,5	8,4	9,5	9,7
% Urethangruppen	3,7	2,7	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3	2,2
% (CH ₂ -CH ₂ -O) _x -Gruppen (Ethylenoxid)	2,5	2,5	2,0	4,0	8,0	2,0	4,0	8,0	12,0	12,0

Anspruch

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulv rn, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Raumtemperatur flüssige und/oder in inem gegenüber Isocyanatgruppen inerten, wasserlöslichen Lösungsmittel gelöste Isocyanat-Semiprepolymer mit einem NCO-Gehalt von 10 bis Gew.-%, die durch Umsetzung von

- 5 a) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat, mit
- b) einer hydrophoben Polyolkomponente, bestehend aus mindestens einem Polyetherpolyol des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 10.000, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), an mehrwertigen Alkoholen eines unter 400 liegenden Molekulargewichts, wobei die Komponente b) weniger als 25 Gewichtsprozent an Ethylenoxideinheiten $-CH_2-CH_2-O-$ aufweist,
- 10 c) einer hydrophilen Polyetherkomponente, bestehend aus mindestens einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der mindestens eine Struktureinheit der Formel
- 15 $-(CH_2CH_2-O-)_n-$ mit $n = 15$ bis 80 aufweist, wobei diese Struktureinheiten mindestens 70 Gew.-% des Gewichts der Komponente c) ausmachen, hergestellt worden sind, wobei R jeweils für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der Reste R für Wasserstoff stehen, und wobei Art und Mengenverhältnisse der
- 20 Komponente b) und c) so gewählt werden, daß die mittlere Hydroxylfunktionalität der Komponenten b) und c) bei 2,3 bis 4,0 liegt und die NCO-Semiprepolymeren einen Gehalt an, von der Komponente c) herrührenden, Struktureinheiten der Formel
- $-(CH_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{C}}H-O-)_n$
- 25 mit $n = 15$ bis 80 von 0,5 bis 12 Gew.-% aufweisen, in Wasser dispergiert und das sich spontan bildende Pulver nach abgeklungener Reaktion aus dem wäßrigen Medium auf an sich bekannte Weise isoliert.

2. Verwendung der gemäß Anspruch 1 erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff-Pulver als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

(10)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 388 781 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(19) Anmeldenummer: 90104855.2

(51) Int. Cl.⁵ **C08G 18/08, C08G 18/10,
C08G 18/48, C09D 175/04**

(22) Anmeldetag: 15.03.90

(20) Priorität: 23.03.89 DE 3909597

(21) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.90 Patentblatt 90/39(24) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL(26) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 06.03.91 Patentblatt 91/10(71) Anmelder: **BAYER AG****W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

(72) Erfinder: Reiff, Helmut, Dr.
Paul-Klee-Strasse 68f
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Dieterich, Dieter, Prof. Dr.
H.T.- von-Böttinger-Strasse 16
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Stepanek, René, Dr.
Dorfstrasse 47
CH-8422 Pfungen(CH)

(56) Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern und ihre Verwendung als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethan-Polyharnstoff-Pulvern, bei welchem Isocyanat-Semiprepolymere mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 20 Gew.-%, aus

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) einer hydrophoben Polyalkoholkomponente und
- c) einer hydrophilen Polyetherkomponente unter anschließender Isolierung des sich spontan bildenden Pulvers in Wasser dispergiert werden und die Verwendung der Pulver als organische Füllstoffe in Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

EP 0 388 781 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 4865

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 24, Juni 1987 Columbus, Ohio, USA &JP-A-61254658(Dainichiseika): * Zusammenfassung *	1	C 08 G 18/08 C 08 G 18/10 C 09 D 175/04 C 08 G 18/48
A	US-A-4 403 083 (MARANS ET AL) * Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 6, Zeile 40; Ansprüche 1-3 * Beispiele 10-12 *	1	
A	US-A-4 293 679 (COGLIANO) * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 6, Zeile 47; Ansprüche 1-12 *	1	
A	EP-A-0 296 098 (W.R. GRACE) * das ganze Dokument *	1	
D,A	DE-A-2 906 159 (CARL FREUDENBERG) * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGERÄTE (Int. Cl.5)
			C 08 G C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		21 November 90	
		Prüfer	
		BOURGONJE A.F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A: technologischer Hintergrund			
O: mündliche Offenbarung			
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			